

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-124265

(43)Date of publication of application : 26.04.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/68
C08K 3/04
C08K 3/08
C08K 3/10
C08L 23/02
C08L 25/06
C08L101/00
H01M 4/14
H01M 4/16
// H01M 10/18

(21)Application number : 2000-317606

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 18.10.2000

(72)Inventor : SAKAMOTO JUN
TSUNASHIMA KENJI
MACHIDA TETSUYA

(54) CONDUCTIVE RESIN SHEET FOR ELECTRODE OF BATTERY AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a conductive resin sheet for battery electrode embodied in a light construction, having excellent chemical resistance, and good conductivity.

SOLUTION: The conductive resin sheet of battery electrode is formed from a thermoplastic resin containing conductive particles, wherein the volume specific resistance of the resin sheet is below 100 Ω .cm while the water vapor permeability is below 50 g/(m².day), and at least to its one surface an electrode active material is attached.

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (****).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 22:32:08 JST 05/05/2009

Dictionary: Last updated 04/14/2009 / Priority: 1. Chemistry / 2. Mechanical engineering

CLAIM + DETAILED DESCRIPTION

[Claim(s)]

[Claim 1]It is a conductive resin sheet which consists of thermoplastics containing a conductive particle, A conductive resin sheet for cell electrodes which volume resistivity of this conductive resin sheet is 100 or less ohm-cm, and rates of water vapor permeation are 50g / (m² and day) following, and is characterized by making an electrode active material come to adhere to the single surface at least.

[Claim 2]The conductive resin sheet for cell electrodes according to claim 1 containing at least one kind of conductive particle selected from carbon, metal, and metallic compounds 10weight % or more as a conductive particle.

[Claim 3]The conductive resin sheet for cell electrodes according to claim 2, wherein metallic compounds are tin oxide or/and indium oxide.

[Claim 4]Carbide of at least one kind of metal in which metallic compounds were chosen from Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, and W, The conductive resin sheet for cell electrodes according to claim 2 being at least one kind of metallic compounds chosen from either a nitride, boride and a silicide.

[Claim 5]The conductive resin sheet for cell electrodes according to any one of claims 1 to 4, wherein a conductive particle has core shell structure.

[Claim 6]The conductive resin sheet for cell electrodes according to any one of claims 1 to 5, wherein a conductive particle is acicular shape and ranges of its grain major axis / grain minor-axis ratio are 5-50.

[Claim 7]The conductive resin sheet for cell electrodes according to any one of claims 1 to 6, wherein electrode active materials are lead metal and/or a lead oxide.

[Claim 8]The conductive resin sheet for cell electrodes according to any one of claims 1 to 7, wherein resin which constitutes a conductive resin sheet is at least one kind of resin selected from polyethylene, polypropylene, polystyrene, and these copolymers.

[Claim 9]The conductive resin sheet for cell electrodes according to any one of claims 1 to 8 carrying out the two-layer owner of the layer from which a kind of conductive particle to contain differs at least.

[Claim 10]The conductive resin sheet for cell electrodes according to any one of claims 1 to 9 making an electrode active material different, respectively come to adhere to a rear surface of a conductive resin sheet.

[Claim 11]A thermoplastic resin composition containing a conductive particle is extruded from a nozzle to a sheet shaped with an extruder at least, A manufacturing method of a conductive resin sheet for cell electrodes consisting of a process of carrying out cooling solidification and obtaining a conductive resin sheet

by a cooling medium, and a process which makes an electrode active material stick to the surface of an obtained conductive resin sheet by pressure.

[Claim 12]A manufacturing method of the conductive resin sheet for cell electrodes according to claim 11 which supplies a thermoplastic resin composition in which kinds of conductive particle contained in two or more sets of each extruders differ, introduces each melting resin into a laminated block or a lamination nozzle after melting extrusion, and is characterized by performing lamination more than two-layer.

[Claim 13]A manufacturing method of the conductive resin sheet for cell electrodes according to claim 11 or 12 characterized by making sheet thickness thin with rolling after obtaining a conductive resin sheet.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention is lightweight and relates to a conductive resin sheet for cell electrodes excellent in chemical resistance and conductivity, and a manufacturing method for the same.

It is related with the method of manufacturing the conductive resin sheet for cell electrodes which has the outstanding quality with this invention preferred as an electrode material of a lead storage battery, and the conductive resin sheet for the still more detailed cell electrodes.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, the metallic foil, a board and a metallic mesh, and the lattice are used for the cell electrode.

A lead lattice is used in a lead storage battery, and aluminum foil and copper foil have been used in the lithium ion battery.

On the other hand, in order to raise the weight energy density of a cell, the lattice for electrodes with which the weight saving was made is proposed by JP,H10-188996,A. This lattice for electrodes provides the conductive part which becomes a network state thing which consists of glass fiber etc. from lead or a lead alloy.

[0003]

[Problem to be solved by the invention]However, the following faults existed in such a conventional cell electrode. That is, although a metallic foil, a board, a mesh, and a lattice had the outstanding conductivity, the density of metal was large as compared with resin, and when a metallic material was used as an electrode material of a cell, the electric generating power per weight of a cell was small. Furthermore, with the lead storage battery, it corroded, when the electrode material which consists of metal lead repeated charge discharge of a cell, and this had become the hindrance which develops the life of a cell.

[0004]The case of the lattice for electrodes proposed by JP,H10-188996,A also had the technical problem that the metal material as a conductive member is required similarly since it constitutes from a member of non-electrical conductivity, and electrode weight was still heavy.

[0005]The purpose of this invention cancels the above-mentioned fault of conventional technology, is lightweight, and there is in providing a conductive resin sheet for cell electrodes excellent in the chemical resistance which can be used for a lead storage battery, and conductivity, and a manufacturing method for the same.

[0006]

[Means for solving problem]As a result of inquiring wholeheartedly in view of the problem mentioned above, this invention persons contain a conductive particle, find out that said problem is solvable by making an electrode active material hold to a thermoplastic resin sheet with specific volume ratio resistance and water-vapor-permeation nature, and came to make this invention.

[0007][namely the conductive resin sheet for cell electrodes of this invention] It is a conductive resin sheet which consists of thermoplastics containing a conductive particle, The volume resistivity of this conductive resin sheet is 100 or less ohm-cm, the rates of water vapor permeation are $50\text{g} / (\text{m}^2 \text{ and day})$ following, and it is a conductive resin sheet for cell electrodes making an electrode active material come to adhere to the single surface at least.

[0008][the manufacturing method of the conductive resin sheet for cell electrodes of this invention] The thermoplastic resin composition containing a conductive particle is extruded from a nozzle to a sheet shaped with an extruder at least, It is a manufacturing method of the conductive resin sheet for cell electrodes consisting of a process of carrying out cooling solidification and obtaining a conductive resin sheet by a cooling medium, and a process which makes an electrode active material stick to the surface of the obtained conductive resin sheet by pressure.

[0009]

[Mode for carrying out the invention]Hereafter, the desirable embodiment of this invention is described.

[0010]the conductive resin sheet whose rates of water vapor permeation of the conductive resin sheet for cell electrodes in this invention volume resistivity is 100 or less ohm-cm, and are $50\text{g} / (\text{m}^2 \text{ and day})$ following -- an electrode active material is made to adhere to a single surface at least

[0011]In this invention, it becomes possible to raise the weight energy density of a cell by being able to attain a weight saving and using this by using the subject of a conductive resin sheet as thermoplastics, rather than the metallic material which is the conventional electrode current collection object material.

[0012]Although the conductive resin sheet for cell electrodes of this invention comprises a conductive thermoplastic resin sheet (conductive resin sheet) and electrode active material in this way, [a conductive resin sheet] The rate of water vapor permeation of this conductive resin sheet portion needs to be $50\text{g} / (\text{m}^2 \text{ and day})$ following, and are $40\text{g} / (\text{m}^2 \text{ and day})$ following preferably. When the rate of water vapor permeation exceeds this, it becomes easy to generate evaporation of an electrolyte, the leakage of an active material, etc., and when a cell is constituted, fault occurs. Although the rate of water vapor permeation is so preferred that the value is small and the rate of water vapor permeation can be made small by increasing sheet thickness, since electrode weight also increases by increasing sheet thickness, as for the value, $1\text{g}/(\text{m}^2 \text{ and day})$ becomes a lower limit mostly.

[0013]The volume resistivity for the thermoplastics sheet part of the conductive resin sheet for cell electrodes of this invention needs to be below 100ohm and cm. When volume resistivity exceeds 100 ohm-cm, the voltage drop of a cell is large and power loss becomes large. Volume resistivity is so preferred that it is small, and it is preferred that they are 10 or less ohm-cm and 1 more ohm-cm or less. In order to make volume resistivity small, it is effective to raise the content of a conductive particle, but if this content is raised recklessly, shaping of the sheet itself will become difficult and it will become easy to generate the defect of a pinhole etc. About 0.01 ohm-cm of volume resistivity is a limit substantially. In order to attain such volume

resistivity, it is preferred to make content of the conductive particle to thermoplastics into 10 weight % or more, and 15 to 60 weight % of the range is preferred from a point of conductivity and sheet forming nature.

[0014] It is preferred to use at least one kind selected from carbon, metal, and metallic compounds as a conductive particle which thermoplastics is made to contain. As carbon, carbon black and graphite can be used preferably and titanium, copper, lead, zinc, or pewter can be mentioned as metal. Furthermore as metallic compounds, at least one kind selected from the carbide of at least one kind of metal chosen from tin oxide, indium oxide and Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, and W, a nitride, boride, and a silicide can be used. TiC, TiN, TiB₂, or TiSi₂ which is carbide of tin oxide or Ti, a nitride, boride, and a silicide is especially preferred. ** et al. -- ** -- even when a conductive particle is independent -- ** et al. [or] -- ** -- it does not matter even if it mixes and uses grains by arbitrary ratios.

[0015] Although there is no limitation in particular in the particle diameter of a conductive particle, from a point of the dispersibility within thermoplastics, it is preferred that it is the range of 0.01-10 micrometers, and the range of it is 0.05-5 micrometers more preferably.

[0016] The conductive particle should just have conductivity in a particle surface, and the conductive substance may have the core shell structure which covers a particle surface. Specific gravity of a conductive substance may be high, and even if the specific gravity of the conductive particle itself can be reduced by considering it as core shell structure and it makes thermoplastics contain this conductive particle with high content, a lightweight conductive resin sheet is obtained. If the shape of a conductive particle is needlelike, high conductivity will be obtained with smaller particle weight. In this case, it is preferred that the ranges of a grain major axis / grain minor-axis ratio are 5-50, and the ranges of it are 10-30 more preferably. When a needle-particles-shaped effect does not show up easily in less than five and this ratio exceeds 50, it becomes easy to condense grains in thermoplastics. When the conductive substance itself cannot make needlelike structure easily, a needlelike conductive particle can be obtained by, for example, considering it as the core shell structure which covered the conductive substance on the needle-particles surfaces, such as potassium titanate.

[0017] Although the thickness in particular of the conductive liner sheet for cell electrodes of this invention is not limited, if too thin, the handling in the case of cell manufacture will become difficult, and since the weight per sheet unit area will increase if too thick, the effect of the improvement in weight energy density at the time of using it for a cell becomes small. for this reason, it is a range which it is preferred that it is the range of 20-1000 micrometers as for the thickness of the conductive resin sheet portion except an electrode active material, and is 50-800 micrometers especially -- it is desirable.

[0018] Even if the conductive liner sheet for cell electrodes of this invention has few conductive thermoplastic resin sheets, it makes an electrode active material adhere to a single surface.

[0019] The electrode active material used in this invention refers to the substance which participates in the chemical reaction of a cell, and a lead oxide is used in a positive electrode in a lead storage battery, and metal lead is used in a negative electrode. As a lead oxide, the porous body which consists of fine particles is used preferably.

[0020] As for the electrode active material which constitutes the conductive resin sheet for cell electrodes of this invention, it is preferred that they are lead metal and/or a lead oxide. That is, it is preferred to use the conductive resin sheet for cell electrodes of this invention for the electrode for lead storage batteries.

[0021] [the quantity which makes an electrode active material adhere to a conductive thermoplastic resin

sheet] Although it changes with capacity for which a cell is needed and there is no limitation in particular, from the handling nature of an electrode sheet, and a viewpoint of a cell weight saving, it is preferred that it is within the limits of 0.1 mm - 5 mm as thickness of the electrode sheet to which the active material was made to adhere, and the ranges of it are 0.3 mm - 3 mm more preferably. [as a method of making an electrode active material adhering to a conductive resin sheet] Since the electrode active material fabricated to the sheet shaped can be made to adhere to a conductive resin sheet by being stuck by pressure with a press etc., it may heat even if it performs sticking by pressure at ordinary temperature, and it may carry out and the thermoplastics of the conductive resin sheet of this invention itself is a subject, An electrode active material can be bonded by thermo-compression near the softening temperature of this thermoplastics. For example, if an electrode active material is a lead sheet, it can make it bond by thermo-compression a conductive resin sheet and directly, and if an electrode active material is a lead oxide, What is necessary is to sheet-ize this, to dry, to create [to carry out the mix of the dilute sulfuric acid beforehand to create the paste of a lead oxide,] a lead-oxide active material board, and just to stick this by pressure with a conductive resin sheet. [0022]In this invention, there is no limitation in particular in thermoplastics which constitutes a conductive resin sheet, For example, although polyethylene, polypropylene, polymethylpentene, polystyrene, polyphenylene SURUFAIDO, polyvinyl chloride, polyethylene terephthalate, etc. can be used, Resin which consists of polyethylene, polypropylene, polystyrene, and these copolymers is especially used preferably from a chemical-resistant viewpoint.

[0023]In this invention, the conductive resin sheet can take composition which carries out the two-layer owner of the layer from which a kind of conductive particle to contain differs at least. Especially in such composition, a layer containing grains which are excellent in chemical resistance is used for the active material, i.e., electrolyte, side, and though it is inferior to chemical resistance, a sheet which reconciled chemical resistance and conductivity on a high level can be obtained by using for the layer containing grains excellent in conductivity current collection-side. In this case, what is necessary is for there to be no limitation in particular in a thickness ratio of each layer, and just to make it laminate by arbitrary ratios.

[0024]The conductive resin sheet for cell electrodes should just make an electrode active material adhere to at least one side of a conductive resin sheet, when it constitutes a single electrode, but. [the conductive resin sheet] When it constitutes an unit battery cell from a form connected in series, an object for positive electrodes and an electrode active material in which kinds for negative electrodes differ can be made to adhere to a rear surface of a conductive resin sheet, respectively.

[0025][the manufacturing method of the conductive resin sheet for cell electrodes of this invention] Comprise at least two processes and one extrudes the thermoplastic resin composition containing a conductive particle from a nozzle to a sheet shaped with an extruder, It is the process of carrying out cooling solidification and obtaining a conductive resin sheet by a cooling medium, and the 2nd is a process which makes an electrode active material stick to the obtained conductive resin sheet surface by pressure. In the former process, as a cooling medium, it is preferred that they are a metal drum and a metallic roll, and it is preferred to take the structure where the fluid for cooling flows into these insides. The temperature of the surface of a drum or a roll can be adjusted by adjusting the temperature of the fluid for cooling. In order to obtain the conductive resin sheet which was excellent in smoothness, it is required to stick these cooling media and the extruded molten resin sheet, but for the purpose, conventionally publicly known methods, such as an air knife, an air chamber, a nip roll, or an electrostatic seal-of-approval method, can be used.

[0026]When using polyolefin resin as thermoplastics, an air knife method or an air chamber method is used preferably. When the conductive resin sheet portion of the conductive resin sheet for cell electrodes is constituted above two-layer, The thermoplastic resin composition in which the kinds of conductive particle contained in two or more sets of each extruders differ can be supplied, each melting resin can be introduced into a laminated block or a lamination nozzle after melting extrusion, and it can manufacture by the method of performing lamination more than two-layer.

[0027]Since the thermoplastics which contained the conductive particle in high concentration is inferior to moldability, the conductive resin sheet of the thickness for which it asks only by melting extrusion may not be obtained. In this case, after obtaining a conductive resin sheet, it can adjust to desired thickness by rolling pressurizing this conductive resin sheet between rolls.

[0028]The thermoplastic resin composition containing a conductive particle can be obtained by carrying out melt kneading of the conductors, such as carbon black, to resin, such as polyethylene, for example. Of course, other additive, for example, antiblocking agent, extender, stabilizer, antioxidant, adhesiveness-reducing and a thickener, grain dispersant, and other resin can be added if needed. A publicly known device can be used for melt kneading from the former, such as a biaxial kneading machine.

[0029]Thus, the obtained conductive resin sheet for cell electrodes has the outstanding conductivity and chemical resistance, and they can be preferably used for it as an electrode of a cell. The weight energy density of a cell can be raised by using the conductive resin sheet for cell electrodes of this invention for a lead storage battery. The conductive resin sheet for cell electrodes of this invention is possible also for performing heat adhesion by applying heat, can make a battery cell container able to carry out heat adhesion of the conductive resin sheet for these cell electrodes itself, and can also constitute a closed mold cell.

[0030][Measuring method of physical properties] Next, the measuring method used by this invention is described.

[0031]1. The volume resistivity JIS-K7194 method of the sheet was followed and it measured by 4 probe method.

[0032]2. The rate JIS-Kof water vapor permeation 7129 method was followed, and 25**0.5 ** and 90**2% of relative humidity measured on condition of RH by product PERMATRAN-Wmade from Modern Controls Inc 3/30.

[0033]3. Particle shape grains were observed with the scanning electron microscope or the transmission electron microscope, the major axis and minor axis of grains were measured, it asked for the ratio of the grain major axis / grain minor axis, and the average per 1,000 grains was calculated.

[0034]4. Particle diameter grains were observed with the scanning electron microscope or the transmission electron microscope, it asked for the diameter of the circle which has an area equal to the cross-section area of grains, and the average per 1,000 grains was calculated.

[0035]

[Working example]A work example explains this invention still in detail.

[0036][Work example 1] Low-density-polyethylene 65 weight section and carbon black particle 35 weight section whose particle diameter is 0.02 micrometer were mixed, with the biaxial kneading machine, melt kneading was carried out and the conductive resin composition was obtained. This resin composition was supplied to the extruder with a diameter of a cylinder of 90 mm, and was extruded on the metal drum as a melting sheet from melting extrusion and 400-mm-wide T die at 250 **. 500 mm in diameter and the skin

temperature of a metal drum are 60 °C.

The melting sheet was stuck to the metal drum with the air knife.

Thus, in 100 micrometers and volume resistivity, thickness obtained the conductive resin sheet whose 5 ohm-cm and rate of water vapor permeation are 10g/(m² and day).

[0037]Next, 5 mm of conductive resin sheet outside was left and laid on top of the single surface of the conductive resin sheet of the 10-cm angle which obtained previously the lead sheet with a thickness of 500 micrometers of a 9-cm angle, it pressed by the pressure of 1MPa with the temperature of 120 °C, and the 600-micrometer-thick electrode sheet for lead battery negative electrodes was obtained.

[0038][Work example 2] Volume resistivity obtained the conductive resin sheet whose 12g/(m² and day) and thickness 15 ohm-cm and the rate of water vapor permeation are 100 micrometers like the work example 1 except having changed the carbon black particle into the tin dioxide with a particle diameter of 0.02 micrometer. Sulfuric acid aqueous solution 30 weight section and lead-oxide 70 weight section were mixed 30 more%, the lead-oxide paste was created by often kneading, and the 500-micrometer-thick lead-oxide board was obtained by slushing into a mold and drying it. Thus, the conductive resin sheet containing the lead-oxide board of a 9-cm angle and the tin dioxide of a 10-cm angle which were obtained was piled up, it pressed by the pressure of 1MPa with the temperature of 120 °C, and the 600-micrometer-thick electrode sheet for lead battery positive electrodes was obtained.

[0039]The obtained electrode sheet was lighter-weight than metal electrodes. Next, when sulfuric acid of concentration was used as the electrolyte 30%, the sheet of a negative electrode and this example 2 was used as the positive electrode for the sheet of the work example 1, heat adhesion of the peripheral part of each electrode was carried out at the battery container made from polypropylene and the sealed lead acid battery was constituted, the weight energy density of the cell also improved. The corrosion of each electrode was not seen even after the charge and discharge of a cell.

[0040][Comparative example 1] The resin composition which made the rate of a compounding ratio of the work example 1 carbon black 65 weight section and low-density-polyethylene 35 weight section was obtained. Since this resin composition was not able to do melting extrusion, it pressed by the pressure of 5MPa by the state where it heated at 280 °C, and the 100-micrometer-thick sheet was obtained. Although the volume resistivity of this sheet was 0.1 ohm-cm, the rate of water vapor permeation was 100g/(m² and day). The tin dioxide sheet was made to stick by pressure like the work example 2, and the sheet for cell electrodes was obtained. Although the positive electrode of the work example 2 was changed to the sheet of this comparative example 1 and the cell was constituted, the leakage of an electrolyte occurred.

[0041][Work example 3], [except having used the conductive resin composition in which particle diameter changed tin dioxide grains into 2 silicification titanium (TiSi₂) which is 2 micrometers] Like the work example 2, 1 ohm-cm and the rate of water vapor permeation included 20g/(m² and day), conductive resin sheet thickness included 100 micrometers and an active material, and volume resistivity obtained the conductive resin sheet for cell electrodes which is a thickness of 600 micrometers. Furthermore this sheet was used as the positive electrode, and the lead storage battery was constituted by using the sheet of the work example 1 as a negative electrode. The weight energy density of the cell also improved. The corrosion of each electrode was not seen even after the charge and discharge of a cell.

[0042][Work example 4] The conductive resin composition which used the conductive resin composition used

in work example 1 from the 1st extruder in work example 3 from the 2nd extruder was extruded at the temperature of 250 **, respectively, and it laminated to two-layer by the laminated block.

[0043]The laminated molten resin sheet was extruded on the metal drum as a melting sheet from 400-mm-wide T die. 500 mm in diameter and the skin temperature of a metal drum are 60 **.

The melting sheet was stuck to the metal drum with the air knife.

Thus, in 100 micrometers and volume resistivity, thickness obtained the conductive resin sheet whose 3 ohm-cm and rate of water vapor permeation are $15\text{g}/(\text{m}^2 \text{ and day})$. The layer (2 silicification titanium layer) with which the layer (carbon layer) with which this conductive resin sheet blended carbon blended 75 micrometers and 2 silicification titanium was 25 micrometers. Next, the lead sheet with a same thickness [the / as the work example 1] of 500 micrometers was stuck to the carbon layer side by pressure, the 500-micrometer-thick lead-oxide sheet was made to adhere to the 2 silicification titanium layer side, and total thickness obtained the electrode sheet which is 1100 micrometers. Thus, the sheet of the work example 1 and the sheet of the work example 3 were combined, and the cell unit cell constituted the lead storage battery by which two-piece in-series binding was carried out. The corrosion of each electrode was not seen even after the charge and discharge of a cell.

[0044][Work example 5], [except the grain major axis / minor-axis ratio having made the grains which coated with the tin dioxide the needlelike titanium oxide surface with a major axis of 3 micrometers which is 14 contain 20weight %] The sheet for cell electrodes (conductive resin sheet 100 micrometers in thickness, and lead-oxide sheet 500 micrometers in thickness) whose volume resistivity is 10 ohm-cm and whose rate of water vapor permeation is $15\text{g}/(\text{m}^2 \text{ and day})$ like the work example 2 was obtained. The sheet of this work example 5 was combined by having used the sheet of the positive electrode and the work example 1 as the negative electrode, and the lead battery was constituted. The corrosion of each electrode was not seen even after the charge and discharge of a cell.

[0045]

[Effect of the Invention]According to this invention, since it is lightweight, the cell electrode excellent in chemical resistance and conductivity is obtained and the weight saving of a cell is attained, especially the weight energy density of a lead storage battery can be raised.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-124265

(P2002-124265A)

(43) 公開日 平成14年4月26日 (2002. 4. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
H 0 1 M 4/68		H 0 1 M 4/68	Z 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	5 H 0 1 7
	3/08	3/08	5 H 0 2 8
	3/10	3/10	5 H 0 5 0
C 0 8 L 23/02		C 0 8 L 23/02	
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-317606(P2000-317606)

(22) 出願日 平成12年10月18日 (2000. 10. 18)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 坂本 純

滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 網島 研二

滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 町田 哲也

滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池電極用導電性樹脂シートおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 軽量かつ耐薬品性に優れた導電性が良好な電池電極用導電性樹脂シートを提供すること。

【解決手段】 導電性粒子を含有した熱可塑性樹脂からなる導電性樹脂シートであり、該導電性樹脂シートの体積固有抵抗が $100\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、水蒸気透過率が $50\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ 未満であり、少なくともその片表面に電極活物質を付着せしめてなることを特徴とする電池電極用導電性樹脂シート。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性粒子を含有した熱可塑性樹脂からなる導電性樹脂シートであり、該導電性樹脂シートの体積固有抵抗が $100\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、水蒸気透過率が $50\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 未満であり、少なくともその片表面に電極活物質を付着せしめてなることを特徴とする電池電極用導電性樹脂シート。

【請求項 2】 導電性粒子として、カーボン、金属および金属化合物のなかから選択された、少なくとも 1 種類の導電性粒子を 10 重量%以上含有することを特徴とする請求項 1 記載の電池電極用導電性樹脂シート。

【請求項 3】 金属化合物が、酸化錫または／および酸化インジウムであることを特徴とする、請求項 2 記載の電池電極用導電性樹脂シート。

【請求項 4】 金属化合物が、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo および W から選ばれた少なくとも 1 種類の金属の炭化物、窒化物、ホウ化物およびケイ化物のいずれかから選択された少なくとも 1 種類の金属化合物であることを特徴とする、請求項 2 記載の電池電極用導電性樹脂シート。

【請求項 5】 導電性粒子が、コア・シェル構造を有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の電池電極用導電性樹脂シート。

【請求項 6】 導電性粒子が針状形状であり、かつその粒子長径／粒子短径比率が 5～50 の範囲であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の電池電極用導電性樹脂シート。

【請求項 7】 電極活物質が、鉛金属および／または酸化鉛であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の電池電極用導電性樹脂シート。

【請求項 8】 導電性樹脂シートを構成する樹脂が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンおよびこれらの共重合体のなかから選択された少なくとも 1 種類の樹脂であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の電池電極用導電性樹脂シート。

【請求項 9】 含有する導電性粒子の種類が異なる層を少なくとも 2 層有することを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の電池電極用導電性樹脂シート。

【請求項 10】 導電性樹脂シートの表裏にそれぞれ異なる電極活物質を付着せしめてなることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の電池電極用導電性樹脂シート。

【請求項 11】 少なくとも、導電性粒子を含有する熱可塑性樹脂組成物を押出機によって口金からシート状に押出し、冷却媒体によって冷却固化して導電性樹脂シートを得る工程、得られた導電性樹脂シートの表面に電極活物質を圧着させる工程からなることを特徴とする電池電極用導電性樹脂シートの製造方法。

【請求項 12】 2 台以上の押出機それぞれに含有する導電性粒子の種類が異なる熱可塑性樹脂組成物を供給

し、溶融押出後に各溶融樹脂を積層ブロックまたは積層口金に導入し、2 層以上の積層を行なうことを特徴とする、請求項 11 に記載の電池電極用導電性樹脂シートの製造方法。

【請求項 13】 導電性樹脂シートを得た後、圧延によってシート厚みを薄くすることを特徴とする請求項 11 または 12 記載の電池電極用導電性樹脂シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、軽量であり耐薬品性および導電性に優れた電池電極用導電性樹脂シートおよびその製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、本発明は、鉛蓄電池の電極材として好適な優れた品質を有する電池電極用導電性樹脂シートおよびその電池電極用導電性樹脂シートを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、電池電極には、金属箔や板、金属メッシュや格子が使用されており、鉛蓄電池では鉛格子が、またリチウムイオン電池などではアルミ箔や銅箔が使用されてきている。一方、電池の重量エネルギー密度を向上させるために軽量化がなされた電極用格子が特開平 10-188996 号公報で提案されている。この電極用格子は、ガラス繊維等からなる網目状物に鉛もしくは鉛合金からなる導電部を設けたものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来の電池電極では、次のような欠点が存在した。すなわち、金属箔、板、メッシュ、格子は優れた導電性を有しているが、金属は密度が樹脂に比較して大きく、金属材料を電池の電極材として用いた場合、電池の重量あたりの電気出力が小さくなっていた。さらに鉛蓄電池では金属鉛からなる電極材料が電池の充電放電を繰り返すことによって腐食し、これが電池の寿命を伸ばす障害となっていた。

【0004】また、特開平 10-188996 号公報で提案されている電極用格子の場合も同様に、非電気伝導性の部材から構成するために導電性部材としての金属素材が必要であり、電極重量は依然重いものであるという課題があった。

【0005】本発明の目的は、上記した従来技術の欠点を解消し、軽量であり、鉛蓄電池に使用し得る耐薬品性、および導電性に優れた電池電極用導電性樹脂シートおよびその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述した問題に鑑み鋭意検討した結果、導電性粒子を含有し、特定の体積比抵抗および水蒸気透過性を有した熱可塑性樹脂シートに電極活物質を保持させることによって前記問

10

20

30

40

50

題が解決できることを見出し本発明をなすに至った。

【0007】すなわち、本発明の電池電極用導電性樹脂シートは、導電性粒子を含有した熱可塑性樹脂からなる導電性樹脂シートであり、該導電性樹脂シートの体積固有抵抗が $100\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、水蒸気透過率が $50\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ 未満であり、少なくともその片表面に電極活物質を付着せしめてなることを特徴とする電池電極用導電性樹脂シートである。

【0008】また、本発明の電池電極用導電性樹脂シートの製造方法は、少なくとも、導電性粒子を含有する熱可塑性樹脂組成物を押出機によって口金からシート状に押し出し、冷却媒体によって冷却固化して導電性樹脂シートを得る工程、得られた導電性樹脂シートの表面に電極活物質を圧着させる工程からなることを特徴とする、電池電極用導電性樹脂シートの製造方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態を説明する。

【0010】本発明における電池電極用導電性樹脂シートは、体積固有抵抗が $100\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、水蒸気透過率が $50\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ 未満である導電性樹脂シートの少なくとも片表面に電極活物質を付着せしめたものである。

【0011】本発明においては、導電性樹脂シートの主体を熱可塑性樹脂とすることで、従来の電極集電体材料である金属材料よりも軽量化を図ることができ、これを用いることで電池の重量エネルギー密度を向上させることが可能となる。

【0012】本発明の電池電極用導電性樹脂シートは、このように導電性の熱可塑性樹脂シート（導電性樹脂シート）と電極活物質とから構成されるが、該導電性樹脂シート部分の水蒸気透過率は $50\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ 未満であることが必要であり、好ましくは、 $40\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ 以下である。水蒸気透過率がこれを超える場合、電解液の蒸発や活物質の漏れなどが発生しやすくなり、電池を構成した場合に不具合が発生する。水蒸気透過率は、その値が小さいほど好ましく、シート厚みを増すことで水蒸気透過率を小さくすることができるが、シート厚みを増すことで電極重量も増すことから、その値は $1\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ がほぼ下限となる。

【0013】さらに、本発明の電池電極用導電性樹脂シートの熱可塑性樹脂シート部分の体積固有抵抗は、 $100\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることが必要である。体積固有抵抗が $100\Omega\cdot\text{cm}$ を超える場合、電池の電圧降下が大きく、電力ロスが大きくなる。体積固有抵抗は小さいほど好ましく、 $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、さらには $1\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることが好ましい。体積固有抵抗を小さくするには、導電性粒子の含有量を高めることが有効であるが、むやみに該含有量を高めればシート自体の成形が困難になり、ピンホール等の欠陥が発生し易くなる。体積固有

抵抗は、実質的には $0.01\Omega\cdot\text{cm}$ 程度が限度である。このような体積固有抵抗を達成するためには、熱可塑性樹脂に対する導電性粒子の含有量を10重量%以上とすることが好ましく、15～60重量%の範囲が導電性とシート成形性の点から好ましい。

【0014】熱可塑性樹脂に含有させる導電性粒子としては、カーボン、金属および金属化合物のなかから選択された少なくとも1種類を用いることが好ましい。カーボンとしては、カーボンブラックやグラファイトを好ましく用いることができ、金属としてはチタン、銅、鉛、亜鉛またはハンダなど挙げることができる。さらに金属化合物としては、酸化錫、酸化インジウムおよびTi、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Wから選ばれた少なくとも1種類の金属の炭化物、窒化物、ホウ化物およびケイ化物のなかから選択された少なくとも1種類を用いることが出来る。特に酸化錫やTiの炭化物、窒化物、ホウ化物、ケイ化物であるTiC、TiN、TiB₂またはTiSi₂が好ましい。これらの導電性粒子は、単独でもまたはこれらの粒子を任意の比率で混合して用いてもかまわない。

【0015】導電性粒子の粒子径に特に限定はないが、 $0.01\sim10\mu\text{m}$ の範囲であることが熱可塑性樹脂内での分散性の点から好ましく、より好ましくは $0.05\sim5\mu\text{m}$ の範囲である。

【0016】導電性粒子は粒子表面に導電性が有ればよく、導電性物質が粒子表面を覆うコア・シェル構造を有していてもかまわない。導電性物質は比重が高い場合があり、コア・シェル構造とすることで導電性粒子自体の比重を低減させることができ、該導電性粒子を高含有率で熱可塑性樹脂に含有させても軽量の導電性樹脂シートが得られる。さらに、導電性粒子の形状が針状であれば、より少ない粒子量で高い導電性が得られる。この場合、粒子長径/粒子短径比率が5～50の範囲であることが好ましく、より好ましくは10～30の範囲である。該比率が5未満では針状粒子形状の効果が現れにくく、また、50を超える場合は粒子が熱可塑性樹脂中で凝集し易くなる。導電性物質自体が針状構造を作りにくい場合、例えば、チタン酸カリウムなどの針状粒子表面に導電性物質を被覆したコア・シェル構造とすることで針状導電性粒子を得ることができる。

【0017】本発明の電池電極用導電性シートの厚みは特に限定されないが、薄過ぎると電池製造の際の取り扱いが難しくなり、厚すぎるとシート単位面積あたりの重量が増すため、電池に使用した場合の重量エネルギー密度向上の効果が小さくなる。このため、電極活物質を除いた導電性樹脂シート部分の厚みは $20\sim1000\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、特に $50\sim800\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

【0018】本発明の電池電極用導電性シートは、導電性の熱可塑性樹脂シートの少なくとも片表面に、電極活

物質を付着せしめたものである。

【0019】本発明において用いられる電極活物質とは、電池の化学反応に関与する物質を指し、鉛蓄電池では正極において酸化鉛が使用され、また負極においては金属鉛が使用される。酸化鉛としては、粉体からなる多孔質体が好ましく用いられる。

【0020】本発明の電池電極用導電性樹脂シートを構成する電極活物質は、鉛金属および／または酸化鉛であることが好ましい。すなわち、鉛蓄電池用電極に本発明の電池電極用導電性樹脂シートを用いることが好まし

い。

【0021】電極活物質を導電性の熱可塑性樹脂シートに付着させる量は、電池の必要とされる容量によって異なり特に限定はないが、活物質を付着させた電極シートの厚みとして0.1ミリ～5ミリの範囲内であることが電極シートの取り扱い性、電池軽量化の観点から好ましく、より好ましくは0.3ミリ～3ミリの範囲である。

電極活物質を導電性樹脂シートに付着させる方法としては、シート状に成形した電極活物質を導電性樹脂シートにプレス等で圧着することで付着させることができ、圧着は常温で行なっても加熱して行なってもよく、本発明の導電性樹脂シート自身は熱可塑性樹脂が主体であるため、該熱可塑性樹脂の軟化点近傍で電極活物質を熱圧着することができる。電極活物質が、例えば、鉛シートであれば、導電性樹脂シートと直接熱圧着させることができ、また電極活物質が酸化鉛であれば、あらかじめ希硫酸を混合混練して酸化鉛のペーストを作成し、これをシート化し、乾燥して酸化鉛活物質板を作成し、これを導電性樹脂シートと圧着すればよい。

【0022】本発明において、導電性樹脂シートを構成する熱可塑性樹脂には特に限定はなく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリスチレン、ポリフェニレンスルファイド、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレートなどを用いることができるが、耐薬品性の観点からポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンおよびこれらの共重合体からなる樹脂が特に好ましく用いられる。

【0023】本発明において、導電性樹脂シートは、含有する導電性粒子の種類が異なる層を少なくとも2層有する構成をとることができる。このような構成では、特に耐薬品性に優れた粒子を含有した層を活物質すなわち電解液側に用い、耐薬品性には劣りながらも導電性に優れた粒子を含有した層を集電側に用いることで耐薬品性と導電性を高いレベルで両立させたシートを得ることができる。この場合、各層の厚み比率には特に限定はなく、任意の比率で積層させればよい。

【0024】電池電極用導電性樹脂シートは、単極を構成する場合には導電性樹脂シートの少なくとも片面に電極活物質を付着させればよいが、単位電池セルを直列につないだ形で構成する場合には、導電性樹脂シートの表

裏にそれぞれ正極用、負極用の種類の異なる電極活物質を付着させることができる。

【0025】本発明の電池電極用導電性樹脂シートの製造方法は、少なくとも2つの工程から構成され、1つは導電性粒子を含有する熱可塑性樹脂組成物を押出機によって口金からシート状に押出し、冷却媒体によって冷却固化して導電性樹脂シートを得る工程であり、2つ目は得られた導電性樹脂シート表面に電極活物質を圧着させる工程である。前者の工程において、冷却媒体としては、金属ドラムや金属ロールであることが好ましく、これらの内部には冷却用流体が流れる構造をとることが好ましい。冷却用流体の温度を調整することで、ドラムやロールの表面の温度を調整することができる。平面性の優れた導電性樹脂シートを得るには、これらの冷却媒体と押出された熔融樹脂シートを密着させることが必要であるが、このためには、エアナイフ、エアーチャンバー、ニップロールあるいは静電印可法など、従来公知の方法を用いることができる。

【0026】熱可塑性樹脂としてポリオレフィン樹脂を用いる場合、エアナイフ方式またはエアーチャンバー方式が好ましく用いられる。さらに、電池電極用導電性樹脂シートの導電性樹脂シート部分が2層以上で構成される場合、2台以上の押出機それぞれに含有する導電性粒子の種類が異なる熱可塑性樹脂組成物を供給し、熔融押出後に各熔融樹脂を積層ブロックまたは積層口金に導入し、2層以上の積層を行なう方法で製造することができる。

【0027】導電性粒子を高濃度に含有した熱可塑性樹脂は成形性に劣るため、熔融押出のみでは所望する厚みの導電性樹脂シートが得られない場合がある。この場合には、導電性樹脂シートを得た後、該導電性樹脂シートをロール間で加圧しながら圧延することによって所望の厚みに調整することができる。

【0028】導電性粒子を含有した熱可塑性樹脂組成物は、例えば、カーボンブラックなどの導電体をポリエチレンなどの樹脂に熔融混練することで得ることができる。もちろん必要に応じてその他の添加物、例えば、ブロッキング防止剤、増量剤、安定剤、酸化防止剤、減粘・増粘剤、粒子分散剤およびその他樹脂を添加することができる。熔融混練は、2軸混練機などの従来から公知の装置を用いることができる。

【0029】このようにして得られた電池電極用導電性樹脂シートは、優れた導電性と耐薬品性を有しており、電池の電極として好ましく用いることができる。鉛蓄電池に本発明の電池電極用導電性樹脂シートを用いることにより、電池の重量エネルギー密度を向上させることができるのである。また、本発明の電池電極用導電性樹脂シートは、熱を加えることで熱接着を行なうことも可能であり、本電池電極用導電性樹脂シート自体を電池セル容器に熱接着させ、密閉型電池を構成することもでき

る。

【0030】[物性の測定法] 次に、本発明で使用した測定法について述べる。

【0031】1. シートの体積固有抵抗

JIS-K7194法に則り、4探針法によって測定した。

【0032】2. 水蒸気透過率

JIS-K7129法に則り、Modern Controls Inc製PERMATRAN-W3/30により、 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $90 \pm 2\% \text{RH}$ の条件で測定した。

【0033】3. 粒子形状

粒子を走査型電子顕微鏡または透過型電子顕微鏡で観察し、粒子の長径および短径を測定し、粒子長径/粒子短径の比率を求め、粒子1,000個あたりの平均値を求めた。

【0034】4. 粒子径

粒子を走査型電子顕微鏡または透過型電子顕微鏡で観察し、粒子の断面積に等しい面積を有する円の直径を求め、粒子1,000個あたりの平均値を求めた。

【0035】

【実施例】実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。

【0036】[実施例1] 低密度ポリエチレン65重量部と、粒子径が $0.02 \mu\text{m}$ であるカーボンブラック粒子35重量部とを混合し、2軸混練機によって熔融混練して導電性の樹脂組成物を得た。該樹脂組成物を、シリンダー径90ミリの押出機に供給し、 250°C で熔融押し出し、幅400ミリのTダイから熔融シートとして金属ドラム上に押し出した。金属ドラムは、直径500ミリ、表面温度が 60°C であり、熔融シートはエアナイフによって金属ドラムに密着させた。このようにして厚みが $100 \mu\text{m}$ 、体積固有抵抗が $5 \Omega \cdot \text{cm}$ 、水蒸気透過率が $10 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ である導電性樹脂シートを得た。

【0037】次に、9cm角の厚み $500 \mu\text{m}$ の鉛シートを、先に得た10cm角の導電性樹脂シートの片表面に、導電性樹脂シート外側5ミリを残して重ね合わせ 120°C の温度で1MPaの圧力でプレスし、厚み $600 \mu\text{m}$ の鉛電池負極用電極シートを得た。

【0038】[実施例2] カーボンブラック粒子を粒子径 $0.02 \mu\text{m}$ の二酸化錫に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、体積固有抵抗が $15 \Omega \cdot \text{cm}$ 、水蒸気透過率が $12 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 、厚みが $100 \mu\text{m}$ である導電性樹脂シートを得た。さらに30%硫酸水溶液30重量部と、酸化鉛70重量部とを混合し、よく混練することで酸化鉛ペーストを作成し、型枠に流し込み、乾燥させることによって厚み $500 \mu\text{m}$ の酸化鉛板を得た。このようにして得られた9cm角の酸化鉛板と10cm角の二酸化錫を含有する導電性樹脂シートを重

ね、 120°C の温度で1MPaの圧力でプレスし、厚み $600 \mu\text{m}$ の鉛電池正極用電極シートを得た。

【0039】得られた電極シートは金属製電極よりも軽量であった。次に、30%濃度の硫酸を電解液とし、実施例1のシートを負極および本実施例2のシートを正極としてポリプロピレン製電池容器に各電極の外周部を熱接着し、密閉型鉛蓄電池を構成したところ、電池の重量エネルギー密度も向上した。さらに、電池の充放電の後各電極の腐食は見られなかった。

10 【0040】[比較例1] 実施例1の配合比率をカーボンブラック65重量部、低密度ポリエチレン35重量部とした樹脂組成物を得た。該樹脂組成物は熔融押出が出来なかったため、 280°C に加熱した状態で5MPaの圧力でプレスし、厚み $100 \mu\text{m}$ のシートを得た。該シートの体積固有抵抗は $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ であったが、水蒸気透過率は $100 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ であった。実施例2と同様に二酸化錫シートを圧着させて電池電極用シートを得た。実施例2の正極を本比較例1のシートに替えて電池を構成したが、電解液の漏れが発生した。

20 【0041】[実施例3] 二酸化錫粒子を粒子径が $2 \mu\text{m}$ である二珪化チタン(TiSi_2)に変更した導電性の樹脂組成物を用いたこと以外は、実施例2と同様にして体積固有抵抗が $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 、水蒸気透過率が $20 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 、導電性樹脂シート厚みが $100 \mu\text{m}$ 、活物質を含めて $600 \mu\text{m}$ の厚みである電池電極用導電性樹脂シートを得た。さらに該シートを正極とし、実施例1のシートを負極として鉛蓄電池を構成した。電池の重量エネルギー密度も向上した。さらに、電池の充放電の後各電極の腐食は見られなかった。

30 【0042】[実施例4] 第1の押出機から実施例1で用いた導電性の樹脂組成物を、第2の押出機から実施例3で用いた導電性の樹脂組成物をそれぞれ 250°C の温度で押し出し、積層ブロックによって2層に積層した。

【0043】積層した熔融樹脂シートは、幅400ミリのTダイから熔融シートとして金属ドラム上に押し出した。金属ドラムは、直径500ミリ、表面温度が 60°C であり、熔融シートはエアナイフによって金属ドラムに密着させた。このようにして厚みが $100 \mu\text{m}$ 、体積固有抵抗が $3 \Omega \cdot \text{cm}$ 、水蒸気透過率が $15 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ である導電性樹脂シートを得た。該導電性樹脂シートは、カーボンを配合した層(カーボン層)が $75 \mu\text{m}$ 、二珪化チタンを配合した層(二珪化チタン層)が $25 \mu\text{m}$ であった。次に、カーボン層側に実施例1と同様の厚み $500 \mu\text{m}$ の鉛シートを圧着し、二珪化チタン層側には厚み $500 \mu\text{m}$ の酸化鉛シートを付着させ全厚みが $1100 \mu\text{m}$ である電極シートを得た。このようにして実施例1のシートおよび実施例3のシートを組み合わせ、電池単位セルが2個直列結合された鉛蓄電池を構成した。また、電池の充放電の後各電極の腐食は見られなかった。

【0044】【実施例5】粒子長径／短径比が1.4である長径3 μ mの針状酸化チタン表面に、二酸化錫をコーティングした粒子を20重量%含有させたこと以外は、実施例2と同様にして体積固有抵抗が10 $\Omega \cdot \text{cm}$ 、水蒸気透過率が15 g / (m² · day)である電池電極用シート（導電性樹脂シート厚み100 μ m、酸化鉛シート厚み500 μ m）を得た。この実施例5のシートを正極、実施例1のシートを負極として、組み合わせて鉛*

*電池を構成した。また、電池の充放電の後各電極の腐食は見られなかった。

【0045】

【発明の効果】本発明によれば、軽量であり耐薬品性および導電性に優れた電池電極が得られ、電池の軽量化が図られるため、特に鉛蓄電池の重量エネルギー密度を向上させることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	タームコード (参考)
C 0 8 L 25/06		C 0 8 L 25/06	
101/00		101/00	
H 0 1 M 4/14		H 0 1 M 4/14	Z
4/16		4/16	Z
// H 0 1 M 10/18		10/18	
F ターム (参考)	4J002 BB031 BB121 BB171 BC031		
	BDO41 CFO61 CNO11 DAO16		
	DAO26 DAO36 DAO76 DA106		
	DA116 DB006 DF016 DJ006		
	DK006 FA076 FA086 FD116		
	GQ02		
	5H017 AA01 BB03 BB06 CC01 DD06		
	EE07 HH00 HH01 HH10		
	5H028 AA05 BB04 CC08 EE04 EE06		
	HH00		
	5H050 AA07 BA09 CA06 CB15 DA04		
	FA04 GA03 GA22 HA00		